

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    9 月 3 0 日  
Date of Application:

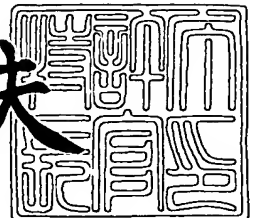
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 8 5 7 4 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 8 5 7 4 1 ]

出    願    人            三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 8 2 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020044

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 福井 厚史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 杉澤 真理子

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 樟本 靖幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 樽井 久樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 目次 誠

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質を含む活物質層が集電体上に設けられた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、

リチウムが吸蔵・放出されることにより前記活物質層に形成された割れの内部に、固体電解質が配置されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記非水電解質の全体が固体電解質からなることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記非水電解質の一部が固体電解質からなることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記固体電解質が、高分子と、リチウム塩を含む電解液とを組み合わせるゲル状にした固体電解質であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記高分子が、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリルニトリル系固体高分子、またはこれらの高分子のモノマーの 2 種以上からなる共重合体もしくはこれらの高分子の 2 種以上を架橋した高分子であることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記活物質層が設けられている前記集電体の面の表面粗さ  $R_a$  が、 $0.2\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記集電体が、銅箔、銅合金箔、または表面に銅層もしくは銅合金層を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 前記集電体が、電解銅箔、電解銅合金箔、または表面に電解銅もしくは電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 前記活物質層が、活物質粒子とバインダーを含むスラリーを

集電体に塗布した後、前記集電体とともに非酸化性雰囲気下で焼結して形成されるものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 前記バインダーが、焼結のための熱処理後にも残存しているバインダーであることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】 前記バインダーが、ポリイミドを含むことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】 前記活物質粒子の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】 前記スラリーに導電性粉末が混合されており、前記活物質層中に該導電性粉末が含まれていることを特徴とする請求項 9～12 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】 前記活物質層が、前記スラリーを塗布し、乾燥した後、前記集電体とともに圧延し、その後に焼結したものであることを特徴とする請求項 9～13 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】 前記活物質層が、前記集電体の上に活物質を薄膜の形態で堆積して形成されるものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】 前記活物質が、ケイ素、錫、ゲルマニウム、もしくはアルミニウム、またはこれらの金属のいずれかを含む合金であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】 電気化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質を含む活物質層が集電体上に設けられた負極と、正極と、非水電解質とを備え、

リチウムが吸蔵・放出されることにより前記活物質層に形成された割れの内部に、高分子と、リチウム塩を含む電解液とを組み合わせるゲル状にした固体電解質を配置したリチウム二次電池を製造する方法であって、

前記負極と、前記正極と、前記リチウム塩を含む前記電解液とを容器内に入れて仮電池を作製する工程と、

前記仮電池を充放電させて、前記活物質層に割れを形成させる工程と、

前記充放電後の前記仮電池内の前記電解液に、前記高分子のモノマーを添加した後、該モノマーを重合させ、前記電解液をゲル化させて固定電解質とすることにより、前記活物質層の割れの内部に固体電解質を配置した状態とする工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力及び高エネルギー密度の新型二次電池の1つとして、非水電解液を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うようにしたリチウム二次電池が利用されている。

【0003】

このようなリチウム二次電池においては、リチウムと合金化する材料を負極活物質として用いた二次電池が検討されている。しかしながら、リチウムと合金化する活物質は、リチウムを吸蔵・放出する際に体積が膨張・収縮する。このため、充放電にともない活物質が微粉化したり、活物質が集電体から剥離するため、集電性が低下し、充放電サイクル特性が悪くなるという問題がある。

【0004】

本出願人は、導電性金属箔からなる集電体の表面上に、ケイ素材料とバインダーからなる活物質層を設け、これを非酸化性雰囲気下で焼結したリチウム二次電池用負極を提案している。この負極においては、活物質層が集電体に密着しているため、良好な充放電サイクル特性を示すことを見出している（特願2000-401501）。

【0005】

また、本出願人は、導電性金属箔からなる集電体の上に、スパッタリング法またはCVD法などにより形成した非晶質または微結晶シリコン薄膜を負極活物質として用いることにより、良好な充放電サイクル特性が得られることを見出して

いる（特許文献1）。

【0006】

【特許文献1】

国際公開第01/31720号パンフレット

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなリチウム二次電池用負極においても、活物質がリチウムを吸蔵・放出する際にその体積が膨張・収縮するため、活物質層に割れが発生し、活物質層内の接触抵抗が増加し、この結果電極内の集電性が低下し、充放電サイクル特性が低下するという問題があった。

【0008】

本発明の目的は、電極内の集電性を高めることができ、充放電サイクル特性を向上させることができるリチウム二次電池及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質を含む活物質層が集電体上に設けられた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、リチウムが吸蔵・放出されることにより活物質層内に形成された割れの内部に、固体電解質が配置されていることを特徴としている。

【0010】

本発明に従い、活物質層内に形成された割れの内部に固体電解質が配置されることにより、電極内の集電性を高めることができ、充放電サイクル特性を向上させることができる。また、固体電解質により活物質層が集電体から剥離するのを抑制することができるので、このような点からも充放電サイクル特性を向上させることができる。

【0011】

本発明においては、非水電解質の全体が固定電解質であってもよい。従って、活物質層の割れの内部に配置される固体電解質が、全体の固体電解質の一部であ

ってもよい。また、本発明においては、非水電解質の一部が固体電解質であってもよい。例えば、活物質層の割れの内部にのみ固体電解質が配置され、その他の部分は液状の電解質であってもよい。

#### 【0012】

本発明における固体電解質としては、高分子と、リチウム塩を含む電解液とを組み合わせるゲル状にした固体電解質が挙げられる。すなわち、リチウム塩を含む電解液を高分子により保持したゲル状高分子の固体電解質が挙げられる。このようなゲル状高分子の固体電解質は、活物質との密着性が優れており、充放電によっても活物質との密着性が低下しないため、充放電サイクル特性が特に優れたものとなる。電解液を保持する高分子としては、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリルニトリル系固体高分子などが挙げられる。また、これらの高分子のモノマーの2種以上からなる共重合体、及びこれらの高分子の2種以上を架橋した高分子が挙げられる。

#### 【0013】

電解液を保持するその他の高分子としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及びポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系高分子、ポリアミド系高分子、ポリイミド系高分子、ポリイミダゾール系高分子、ポリオキサゾール系高分子、ポリメラミンホルムアルデヒド系高分子、ポリプロピレン系高分子、ポリシロキサン系高分子などが挙げられる。

#### 【0014】

また、本発明の固体電解質は、Liイオン伝導性を有する完全固体型の電解質であってもよい。このような完全固体型の電解質としては、リチウム塩と高分子から構成されるものが挙げられる。このような完全固体型の電解質を構成する高分子としては、ポリエーテル系高分子、ポリシロキサン系高分子、ポリフォスファゼン系高分子などが挙げられる。

#### 【0015】

本発明においては、活物質層が設けられている集電体の面の表面粗さR<sub>a</sub>が、0.2 μm以上であることが好ましい。このような表面粗さR<sub>a</sub>を有する集電体



を用いることにより、活物質層と集電体との接触面積が大きくなるため、活物質層と集電体との密着性が良好になる。また、活物質層にバインダーが含まれる場合には、集電体表面の凹凸部分にバインダーが入り込むため、バインダーと集電体の間にアンカー効果が発現するため、さらに良好な密着性が得られる。このため、充放電反応による活物質の集電体からの剥離を抑制することができる。集電体の両面に活物質層を設ける場合には、集電体の両面の表面粗さ  $R_a$  がそれぞれ  $0.2\ \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

#### 【0016】

また、集電体の表面の局部山頂の平均間隔  $S$  は、上記表面粗さ  $R_a$  と、 $100 R_a \geq S$  の関係を有することが好ましい。表面粗さ  $R_a$  及び局部山頂の平均間隔  $S$  は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

#### 【0017】

集電体表面の表面粗さ  $R_a$  を  $0.2\ \mu\text{m}$  以上とするために、粗面化処理を施してもよい。このような粗面化処理としては、めっき法、気相成長法、エッチング法、及び研磨法などが挙げられる。めっき法及び気相成長法は、集電体の上に、表面に凹凸を有する薄膜層を形成することにより、表面を粗面化する方法である。めっき法としては、電解めっき法及び無電解めっき法が挙げられる。また、気相成長法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法などが挙げられる。エッチング法としては、物理的エッチングや化学的エッチングによる方法が挙げられる。また、研磨法としては、サンドペーパーによる研磨やブラスト法による研磨などが挙げられる。

#### 【0018】

本発明において用いる集電体としては、導電性金属箔が好ましい。このような金属箔としては、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金のものが挙げられる。特に、活物質材料中に拡散しやすい金属元素を含有するものが好ましい。活物質がシリコンなどである場合には、銅元素が拡散しやすいので、銅元素を含む金属箔が好ましく用いられる。従って、銅箔及び銅合金箔などが好ましく用いられる。

## 【0019】

また、集電体と活物質層との密着性を向上させる目的から、活物質層と接触する集電体の表面に銅元素を含む層を有する金属箔を集電体として用いてもよい。このようなものとして、銅以外の金属元素からなる金属箔の表面に、銅または銅合金層を形成したものが挙げられる。銅層または銅合金層の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\mu\text{m}$  以上であるような金属箔としては、電解めっき法により銅や銅合金のめっき膜を金属箔の上に形成したものが挙げられる。具体的には、銅箔の上に電解めっき法により銅めっき膜を形成した電解銅箔や、ニッケル箔の表面に銅めっき膜を形成させたものなどが挙げられる。

## 【0020】

本発明において、集電体の厚みは特に限定されるものではないが、 $10\sim 100\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

また、集電体の表面粗さ  $R_a$  の上限は、特に限定されるものではないが、集電体の厚みが  $10\sim 100\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましいので、実質的に表面粗さ  $R_a$  の上限は  $10\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

## 【0021】

本発明において、活物質層の厚み  $X$  は、集電体の厚み  $Y$  及び表面粗さ  $R_a$  と、 $5Y \geq X$  及び  $250R_a \geq X$  の関係を有することが好ましい。活物質層の厚み  $X$  が、 $5Y$  または  $250R_a$  より大きくなると、充放電反応時の活物質層の体積の膨張収縮が大きいため、集電体表面の凹凸によって活物質層と集電体との密着性が保てなくなる場合があり、活物質層が集電体から剥離する場合がある。

## 【0022】

活物質層の厚み  $X$  は、 $100\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $10\sim 100\mu\text{m}$  の範囲内である。

本発明における活物質層は、活物質粒子をバインダーで結着することにより集電体上に設けた活物質層であってもよいし、集電体の上に活物質を薄膜の形態で堆積して形成した活物質層であってもよい。

## 【0023】

活物質層が活物質粒子とバインダーを含む層である場合には、活物質粒子とバ

インダーを含むスラリーを集電体に塗布した後、集電体とともに非酸化性雰囲気下でこれを焼結して形成されたものであることが好ましい。このような場合、バインダーとしては、焼結のための熱処理後も完全に分解せずに残存しているものが好ましい。熱処理後もバインダーが分解せずに残存していることにより、活物質粒子と集電体間及び活物質粒子間の焼結による密着性の向上に加え、バインダーによる結着力も加わり、これらの密着性をさらに高めることができる。また、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である集電体を用いた場合には、上述のように、集電体表面の凹凸部分にバインダーが入り込むことにより、バインダーと集電体間にアンカー効果が発現し、さらに密着性の向上を図ることができる。このため、リチウムの吸蔵放出の際の活物質の体積の膨張収縮による活物質の集電体からの剥離を抑制することができ、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

#### 【0024】

本発明におけるバインダーとしては、ポリイミドを含むものであることが好ましい。ポリイミドは、ポリアミド酸を熱処理することによっても得ることができる。熱処理によりポリアミド酸が脱水縮合して、ポリイミドが生成する。本発明においては、ポリイミドのイミド化率が80%以上のものが好ましい。ポリイミドのイミド化率が80%未満であると、活物質粒子と集電体との密着性が悪くなる場合がある。ここで、イミド化率とは、ポリイミド前駆体に対する生成したポリイミドのモル%である。イミド化率が80%以上のものは、例えば、ポリアミド酸のN-メチル-2-ピロリドン (MMP) 溶液を  $100 \sim 400^\circ C$  の温度で1時間以上熱処理することにより得ることができる。 $350^\circ C$  で熱処理する場合、熱処理時間が約1時間でイミド化率80%となり、約3時間でイミド化率が100%となる。本発明においては、焼結のための熱処理後もバインダーは完全に分解せず残存していることが好ましいので、バインダーとしてポリイミドを用いる場合、ポリイミドが完全に分解しない  $600^\circ C$  以下で焼結を行うことが好ましい。

#### 【0025】

バインダーの量は、活物質層の総重量の5重量%以上であることが好ましく、バインダーの占める体積は、活物質層の総体積の5%以上であることが好ましい。

。バインダー量が、これらの範囲よりも少ないと、活物質粒子に対してのバインダー量が少なすぎるため、バインダーによる電極内の密着性が不十分となる場合がある。また、バインダー量を増加させすぎた場合には、電極内の抵抗が増加するため、初期の充電が困難になる場合がある。従って、バインダー量は、活物質層の総重量の50重量%以下、バインダーの占める体積は活物質層の総体積の50%以下であることが好ましい。

#### 【0026】

本発明における負極活物質としては、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質であれば特に限定されるものではないが、リチウムを合金化することによりリチウムを吸蔵する材料が好ましく用いられる。このようなものとして、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウム、及びこれらの金属の合金などが挙げられる。特に、ケイ素、錫、ゲルマニウム、及びアルミニウム、及びこれらの金属の合金が好ましく用いられる。これらの中でも、ケイ素は、理論容量が大きいので、特に好ましく用いられる。ケイ素合金としては、ケイ素と他の1種以上の元素との固溶体、ケイ素と他の1種以上の元素との金属間化合物、ケイ素と他の1種以上の元素との共晶合金などが挙げられる。合金の作製方法としては、アーク溶解法、液体急冷法、メカニカルアロイング法、スパッタリング法、化学気相成長法、焼成法などが挙げられる。特に、液体急冷法としては、単ロール急冷法、双ロール急冷法、及びガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスクアトマイズ法などの各種アトマイズ法が挙げられる。

#### 【0027】

また、本発明においては、活物質粒子の表面に他の金属等が被覆されていてもよい。被覆方法としては、無電解めっき法、電解めっき法、化学還元法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などが挙げられる。粒子表面を被覆する金属としては、集電体として用いる金属と同じ金属であることが好ましい。集電体と同じ金属を被覆することにより、焼結の際の集電体との結合性が大きく向上し、さらに優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

#### 【0028】

活物質粒子の平均粒径は、特に限定されないが、効果的な焼結を生じるためには、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。活物質粒子の粒径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。

#### 【0029】

本発明においては、活物質層に導電性粉末が混合されていてもよい。活物質粒子とバインダーを含むスラリーに、導電性粉末を混合することにより、導電性粉末が含まれた活物質層を形成することができる。導電性粉末を混合することにより、活物質粒子の周囲に導電性粉末による導電性ネットワークが形成されるので、電極内の集電性をさらに向上させることができる。導電性粉末としては、集電体と同様の材質のものを好ましく用いることができる。具体的には、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金またはこれらの混合物が挙げられる。特に、銅粉末が好ましく用いられ、導電性カーボン粉末も好ましく用いることができる。

#### 【0030】

導電性粉末の平均粒径も、活物質粒子の平均粒径と同様に、特に限定されるものではないが、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0031】

本発明における非酸化性雰囲気下での焼結は、例えば窒素雰囲気下またはアルゴンなどの不活性雰囲気下で行われる。水素雰囲気などの還元性雰囲気下で行ってもよい。焼結する際の熱処理温度は、集電体及び活物質粒子の融点以下の温度であることが好ましい。例えば、集電体として銅箔を用いる場合には、銅の融点である $1083^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲である。焼結する方法としては、放電プラズマ焼結法やホットプレス法を用いてもよい。

#### 【0032】

また、集電体の上に、活物質層を形成した後、焼結する前に、活物質層を集電体とともに圧延することが好ましい。このような圧延により、活物質層における

充填密度を高めることができ、活物質層の活物質粒子間の密着性及び活物質粒子と集電体との密着性を高めることができる。従って、圧延により、充放電サイクル特性をさらに向上させることができる。

#### 【0033】

本発明における活物質層は、上述のように、集電体の上に活物質を薄膜の形態で堆積して形成したものであってもよい。活物質の薄膜を形成する方法としては、スパッタリング法、化学気相成長法（CVD法）、蒸着法、溶射法、電解めっき法、及び無電解めっき法などが挙げられる。薄膜として形成する活物質として、特に好ましくは、ケイ素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム及びこれらの金属を含む合金などが挙げられる。これらの中でも、特にケイ素が好ましく用いられる。ケイ素を用いる場合には、非晶質シリコン薄膜及び微結晶シリコン薄膜の形態で堆積させることが好ましい。

#### 【0034】

本発明における固体電解質は、上述のように、高分子と、リチウム塩を含む電解液とを組み合わせることでゲル状にしたものが好ましい。電解液の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。

#### 【0035】

また、リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。特に、 $\text{LiXF}_y$ （式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがBi、Al、Ga、またはInのときyは4である）と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン

酸イミド  $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$  (式中、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立して1～4の整数である) またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド  $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$  (式中、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ はそれぞれ独立して1～4の整数である) との混合溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 $\text{LiPF}_6$ と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との混合溶質が特に好ましく用いられる。

#### 【0036】

本発明のリチウム二次電池の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入、脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

#### 【0037】

本発明における固体電解質は、上述のようにリチウム塩を含む電解液と高分子とを組み合わせ、ゲル状にしたものが好ましく用いられる。好ましくは、高分子のモノマーを電解液に添加した後、このモノマーを重合させることにより電解液をゲル化させたものが好ましい。

#### 【0038】

本発明の製造方法においては、負極と、正極と、リチウム塩を含む電解液とを容器内に入れて仮電池を作製し、この仮電池を充放電させて、活物質層に割れを形成させた後、電解液に高分子のモノマーを添加し、該モノマーを重合させることにより、電解液をゲル化させて固体電解質とする。

#### 【0039】

すなわち、本発明の製造方法は、電気化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質を含む活物質層が集電体上に設けられた負極と、正極と、非水電解質とを備え、リチウムが吸蔵・放出されることにより活物質層に形成される割れの内部に、高分子と、リチウム塩を含む電解液とを組み合わせ、ゲル状にした固体電解質を配置したリチウム二次電池を製造する方法であり、負極と、正極と、リチウム塩を含む電解液とを容器内に入れて仮電池を作製する工程と、仮電池を充放電させ

て、活物質層に割れを形成させる工程と、充放電後の仮電池内の電解液に、高分子のモノマーを添加した後、該モノマーを重合させ、電解液をゲル化させて固体電解質とすることにより、活物質層の割れの内部に固体電解質を配置した状態にする工程とを備えることを特徴としている。

#### 【0040】

本発明の製造方法によれば、ゲル化する前の状態の電解液が入れられた仮電池内で、充放電させることにより、負極の活物質層に割れを形成させている。活物質層に形成された割れの内部には、電解液が浸入した状態となっており、このような状態で電解液に高分子のモノマーを添加した後、モノマーを重合させることにより、電解液をゲル化させる。これにより、活物質層の割れの内部に浸入している電解液がゲル化され、固体電解質となる。従って、本発明の製造方法によれば、活物質層に形成された割れの内部に、固体電解質を容易に配置することができる。

#### 【0041】

図1は、本発明に従う負極の一実施例を模式的に示す断面図であり、活物質層が活物質粒子とバインダーから形成されている例を示している。図1に示すように、集電体1の表面1aには、凹凸が形成されており、この凹凸が形成された表面1aの上に活物質層2が設けられている。活物質層2は、活物質粒子2aとバインダー2bから形成されており、活物質層2には、その厚み方向に割れ4が形成されている。この割れ4は、活物質層2の活物質粒子2aがリチウムを吸蔵・放出することにより、形成されたものである。この割れ4の内部に浸入した状態で固体電解質3が配置されている。従って、割れ4によって、分離された活物質層2のそれぞれが、固体電解質3で被覆された状態になっている。

#### 【0042】

本発明においては、リチウムイオン導電性を有する固体電解質3が、活物質層2の割れ4の部分を埋めるように設けられているので、電極の集電性を向上させることができ、充放電サイクル特性を高めることができる。

#### 【0043】

また、固体電解質3が有する機械的な強度により、活物質層2が保持されてい



るので、活物質層 2 の集電体 1 からの剥離が抑制され、この点からも充放電サイクル特性を高めることができる。

#### 【0044】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

#### 【0045】

##### (実験1)

##### 〔負極の作製〕

活物質としての平均粒径  $3\mu\text{m}$  のケイ素粉末（純度 99.9%）81.8 重量部を、バインダーとしてのポリイミド 18.2 重量部を含む 8.6 重量%の N-メチル-2-ピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。

#### 【0046】

この負極合剤スラリーを、集電体である表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\mu\text{m}$  である電解銅箔（厚み  $35\mu\text{m}$ ）の片面（粗面）に塗布し、乾燥した後、これを圧延した。これをアルゴン雰囲気下に  $400^\circ\text{C}$  で 30 時間熱処理し、焼結した。焼結体（集電体を含む）の厚みは  $50\mu\text{m}$  であった。従って、活物質層の厚みは  $15\mu\text{m}$  であり、活物質層の厚み／集電体の表面粗さ  $R_a$  は 30 であり、活物質層の厚み／集電体の厚みは 0.43 であった。

#### 【0047】

また、この負極においては、ポリイミドの密度は、 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$  であり、ポリイミドの占める体積は、ポリイミドを含む活物質層の総体積の 31.8%となっていた。

#### 【0048】

##### 〔正極の作製〕

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{CoCO}_3$  を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$  の原子比が 1:1 となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径  $17\text{mm}$  の金型でプレスし、加圧成形した後、空気中において、 $800^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成し、 $\text{LiCoO}$

2の焼成体を得た。これを乳鉢で粉碎し、平均粒径 $20\mu\text{m}$ に調製した。

#### 【0049】

得られた $\text{LiCoO}_2$ 粉末90重量部と、導電剤としての人工黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部を含む5重量%のN-メチル-2-ピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、乾燥した後、圧延し、正極とした。

#### 【0050】

##### 〔電解液の作製〕

電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に対し、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解して作製した電解液に、その総重量の5重量%となるビニレンカーボネートを混合し、電解液として用いた。

#### 【0051】

##### 〔プレゲル溶液の作製〕

トリプロピレンジリコールジアクリレート（分子量:300）と、作製した電解液を、質量比1:7の割合で混合し、これに重合開始剤としてのt-ヘキシルパーオキシピバレート $5000\text{ppm}$ 添加し、プレゲル溶液とした。

#### 【0052】

##### 〔電池の作製〕

上記の正極、負極にそれぞれ正極集電タブと負極集電タブを取り付けた後、正負極の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレーターを挟んで巻回した電極群、及び電解液をアルミニウムラミネートの外装体内に挿入し、外寸 横 $35\text{mm}$ ×縦 $50\text{mm}$ ×厚み $3.5\text{mm}$ の仮電池を作製した。この仮電池を、電流値 $50\text{mA}$ で $4.2\text{V}$ まで充電した後、電流値 $50\text{mA}$ で $2.75\text{V}$ まで放電を行った。次に、この仮電池内の電解液と同じ重量のプレゲル溶液を仮電池内に添加し、これらの溶液を混合した後、均一化するため4時間放置した。次に、仮電池を $60^\circ\text{C}$ で3時間加熱し、電解液とプレゲル溶液の混合液をゲル化して、電池A1を作製した。電解液とプレゲル溶液の混合液を加熱することにより、プレゲル溶液中

の重合性化合物（モノマー）であるトリプロピレングリコールジアクリレートが重合されて高分子となり、高分子の網目構造内に電解液が保持されて、いわゆるゲル状高分子固体電解質が形成される。

#### 【0053】

図1は、作製したリチウム二次電池を示す平面図である。リチウム二次電池は、アルミニウムラミネートの外装体11の周辺部をヒートシールすることにより、閉口部12を形成し、閉じられている。外装体11の上方には、正極集電タブ13及び負極集電タブ14が取り出されている。外装体11内には、正極と負極の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレータを挟んだ状態で巻いた電極群が挿入されている。

#### 【0054】

〔仮電池の充放電後の負極の観察〕

図3及び図4は、仮電池内で充放電した後の負極の状態を示す走査型電子顕微鏡写真である。図3は、上方から観察した写真であり、図4は断面図である。図3及び図4から明らかなように、仮電池内で充放電することにより、負極の活物質層に厚み方向の割れが形成されていることがわかる。本実施例では、このような割れが形成された後に、プレゲル溶液が添加され、ゲル状高分子固体電解質が形成されている。従って、活物質層の割れの内部にゲル状高分子固体電解質が埋め込まれた状態で、ゲル状高分子固体電解質が形成されている。

#### 【0055】

（実験2）

実験1において、仮電池を作製した後に、充放電を行わないこと以外は、実験1と同様にして、電池B1を作製した。

#### 【0056】

また、実験1において、プレゲル溶液の代わりに、モノマー及び重合開始剤を含まない電解液を添加し、加熱を行わなかった以外は、実験1と同様にして、電池B2を作製した。

#### 【0057】

〔充放電サイクル特性の評価〕

上記の電池 A 1、B 1、及び B 2 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を、25℃において、電流値 100mA で 4.2V まで充電した後、電流値 100mA で 2.75V まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。1 サイクル目の放電容量の 80% に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表 1 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

【0058】

【表 1】

電池	仮電池における 充放電の有無	プレゲル溶液の有無	サイクル寿命
A 1	有	有	100
B 1	無	有	23
B 2	有	無	69

【0059】

電池 A 1 は、仮電池において充放電を行い、活物質層に割れを形成した後に、電解液をゲル化している。従って、活物質層の割れの内部に固体電解質が配置されている。これに対し、電池 B 1 では、仮電池において充放電を行わずに、電解液をゲル化している。従って、電解液を固体電解質とした後に、活物質層に割れが形成されているので、活物質層の割れの内部には固体電解質が配置されていない。

【0060】

電池 B 2 においては、仮電池において充放電を行っているが、プレゲル溶液を添加していないので、電解液はゲル化されておらず、通常の液状の電解質の状態である。

【0061】

表 1 に示す結果から明らかなように、本発明に従う電池 A 1 は、電池 B 1 に比べ、サイクル寿命が長くなっている。これは、電池 A 1 においては、活物質層の割れの内部に固体電解質が配置されているため、電極内の集電性が向上し、活物質の利用率が高められたためであると考えられる。また、活物質層の割れの内部に配置された固体電解質により、活物質層が保持されるため、活物質層の集電体

からの剥離が抑制され、このことによっても充放電サイクル特性が向上すると考えられる。

#### 【0062】

(実験3)

ここでは、集電体の表面粗さ  $R_a$  が充放電サイクル特性に与える影響について検討した。

#### 【0063】

表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu m$  である電解銅箔の代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  である電解銅箔または  $0.17 \mu m$  である電解銅箔を用いた以外は、実験1と同様にして、電池A2及びA3を作製した。

#### 【0064】

これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。なお、サイクル寿命は電池A1のサイクル寿命を100とした指数である。表2には、電池A1のサイクル寿命も併せて示す。

#### 【0065】

【表2】

電池	集電体表面粗さ ( $\mu m$ )	サイクル寿命
A1	0.5	100
A2	0.2	87
A3	0.17	76

#### 【0066】

表2から明らかなように、電池A1及びA2は、電池A3に比べ、良好なサイクル特性を示している。このことから、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上の集電体を用いることにより、サイクル特性が向上することがわかる。これは、表面粗さ  $R_a$  が大きい集電体を用いることにより、活物質粒子と集電体表面との接触面積が大きくなるため、焼結が効果的に起こり、活物質粒子と集電体との密着性が大きく向上したことによるものと考えられる。さらには、集電体の表面の凹凸部分に、バインダーが入り込み、バインダーと集電体の間にアンカー効果が発現した

ことにより、さらに密着性が向上し、電極内の集電性が向上したためであると考えられる。

#### 【0067】

(実験4)

ここでは、電極の焼結条件がサイクル特性に与える影響について検討した。

電極の熱処理を550℃で10時間行う以外は、実験1と同様にして、電池A4を作製した。また、実験1において、電極の熱処理を行わなかったこと以外は同様にして、電池B3を作製した。

#### 【0068】

これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。なお、サイクル寿命は電池A1のサイクル寿命を100とした指数である。表3には、電池A1のサイクル寿命も併せて示す。

#### 【0069】

【表3】

電池	電極熱処理条件	サイクル寿命
A1	400℃、30時間	100
A4	550℃、10時間	75
B3	無し	32

#### 【0070】

表3から明らかなように、熱処理を行った電池A1及び電池A4は、熱処理を行わなかった電池B3に比べ、良好なサイクル特性を示している。これは、熱処理を行うことにより、活物質粒子と集電体が焼結され、活物質層と集電体との密着性が向上し、電極内の集電性が向上するためであると考えられる。

#### 【0071】

また、550℃10時間の熱処理を行った電池A4は、400℃30時間の熱処理を行った電池A1に比べ、サイクル特性が低下している。これは、550℃の熱処理ではバインダーの分解が生じるために、バインダーによる電極内の密着性が低下し、集電性が低下したためであると考えられる。

#### 【0072】

**(実験5)**

ここでは、活物質層に添加した導電性粉末がサイクル特性に与える影響について検討した。

**【0073】**

平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の銅粉をケイ素粉末に対して 20 重量% 添加した以外は、実験 1 と同様にして電池 A 5 を作製した。

この電池について、上記と同様にサイクル特性を評価し、結果を表 4 に示す。なお、サイクル寿命は電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。表 4 には、電池 A 1 のサイクル寿命も併せて示す。

**【0074】****【表 4】**

電池	導電性粉末	サイクル寿命
A 1	無し	100
A 5	銅粉	103

**【0075】**

表 4 から明らかなように、導電性粉末を添加した電池 A 5 の方が、導電性粉末を添加していない電池 A 1 に比べ、サイクル特性が向上していることがわかる。これは、導電性粉末を添加することにより、活物質粒子の周りに導電性ネットワークが形成され、活物質層内の集電性が向上したためであると考えられる。

**【0076】****【発明の効果】**

本発明によれば、電極内の集電性を向上することができ、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

本発明に従う一実施例の負極の状態を示す模式的断面図。

**【図 2】**

本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図。

**【図 3】**

充放電により活物質層に割れが形成された負極を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真。

【図 4】

充放電により活物質層に割れが形成された負極の断面を示す走査型電子顕微鏡写真。

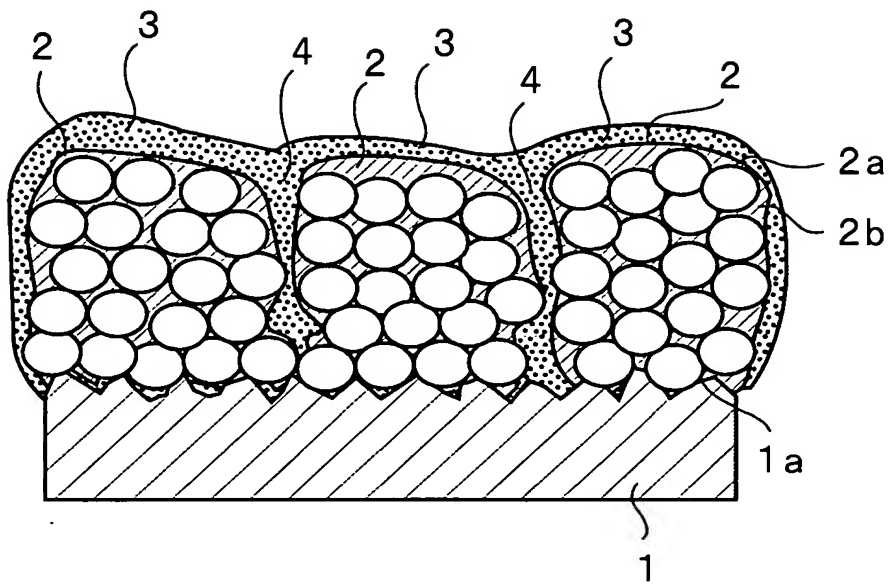
【符号の説明】

- 1 …集電体
- 1 a …集電体の表面
- 2 …活物質層
- 2 a …活物質粒子
- 2 b …バインダー
- 3 …固体電解質
- 4 …割れ

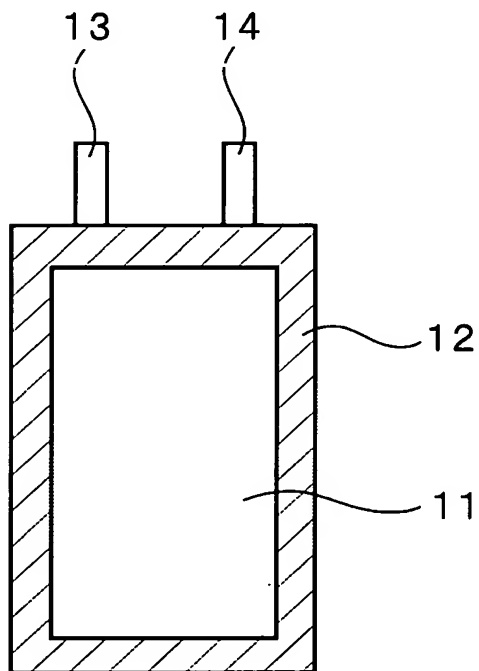


【書類名】 図面

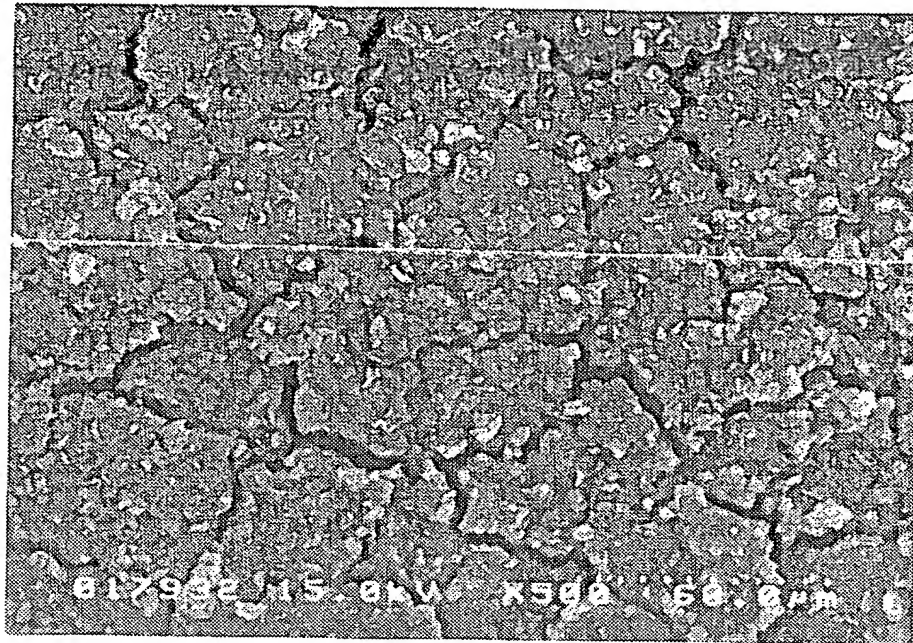
【図 1】



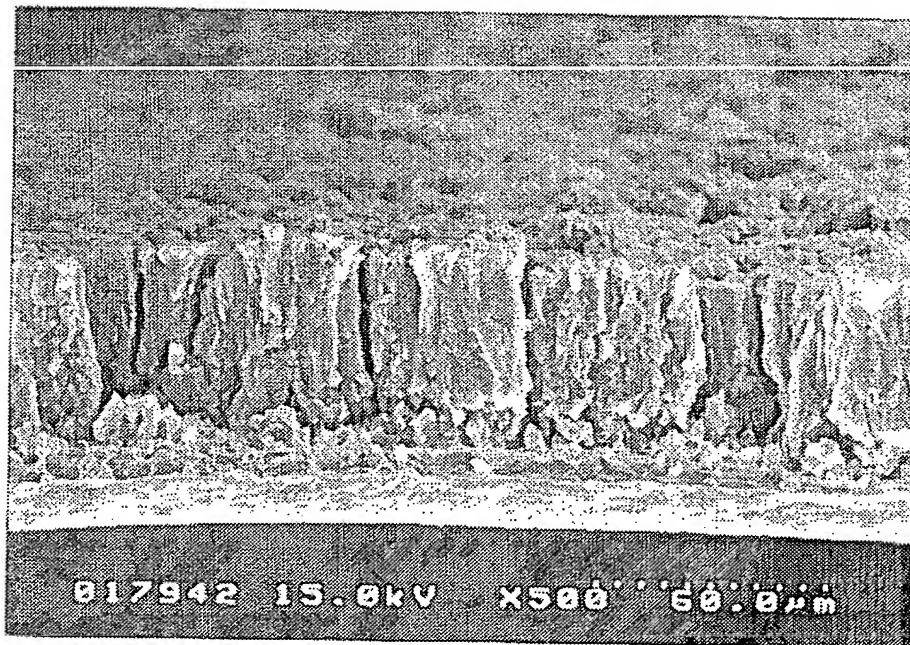
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気化学的にリチウムを吸蔵・放出する活物質を含む活物質層 2 が集電体 1 上に設けられた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、電極内の集電性を高め、充放電サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 リチウムが吸蔵・放出されることにより活物質層 2 が膨張・収縮して割れ 4 が活物質層 2 に形成され、その内部に、例えば、高分子と、リチウム塩を含む電解液とを組み合わせることでゲル状にした固体電解質 3 が配置されていることを特徴としている。

【選択図】 図 1

特願 2002-285741

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

氏 名

三洋電機株式会社

2. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社